

明細書

結晶粒が微細化された銅基合金鋳物

【技術分野】

【0001】

本発明は、溶融固化後に結晶粒が微細化している銅基合金鋳物、特にCu-Zn-Si系の銅基合金鋳物に関する。

【背景技術】

【0002】

銅基合金は、一般的の金属材料と同様、結晶粒の微細化によって耐力が向上することほど知られており、その強度は、ホールペッチの法則に基づくと、結晶粒径の逆数の1/2乗に比例して向上すると言われている。

【0003】

銅基合金の結晶粒径が微細化する基本形態として、(A)銅基合金の溶融固化時に結晶粒が微細化する場合と、(B)溶融固化後の銅合金(インゴット、スラブ等の鋳塊、ダイキャスト等の鋳造品、溶融鍛造品等)に圧延等の変形加工又は加熱処理を施すことにより、歪エネルギー等の蓄積エネルギーが駆動力となって結晶粒が微細化する場合がある。

(A)(B)の各場合とも、Zrは、結晶粒の微細化に有效地に作用する元素として知られている。

しかしながら、(A)の場合、溶融固化段階におけるZrの結晶粒微細化作用は、他の元素及びそれらの含有量による影響を大きく受けるため、所望レベルの結晶粒微細化が達成されていないのが実情である。

このため、一般的には、(B)の手法が広く用いられており、溶融固化後の鋳塊、鋳造品等に熱処理を施し、さらに歪を与えることにより、結晶粒の微細化を図ることが行われている。

【特許文献1】特公昭38-20467号公報

【特許文献2】特開2004-100041号公報

【0004】

特公昭38-20467号は、Zr、P、Niを含む銅合金に溶体化処理を行

ない、次に 7.5% 冷間加工を施した後の平均結晶粒径を調べたもので、Zr を含有しないときの 28.0 μm から、17.0 μm (Zr : 0.05% 含有)、5.0 μm (Zr : 0.13% 含有)、2.8 μm (Zr : 0.22% 含有)、6 μm (Zr : 0.89% 含有) の如く、Zr の含有量の増加に比例して微細化されることを記載している。なお、この公報では、Zr の含有過多による悪影響を回避するために、Zr の含有量としては、0.05 ~ 0.3% が提案されている。

また、特開 2004-233952 を参照すると、0.15 ~ 0.5% の Zr が添加された Cu 合金を、鋳造後、溶体化処理及び歪付加のための変形加工を施すと、平均結晶粒径は、約 2.0 μm 以下のレベルにまで微細化されることが開示されている。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかし、前記 (B) の手法のように、結晶粒径を微細化させるために、鋳造後にこれら処理及び加工を行なうことは、コスト高を招く。また、鋳物製品の形状によっては、歪付加のための変形加工を施すことができないものもある。

【0006】

このため、結晶粒は、前記 (A) の手法により、銅基合金が溶融固化した時点で微細化されていることが好ましい。

ところが、(A) の手法の場合、前述したように、溶融固化段階での Zr は、他の元素及びそれらの含有量による影響を大きく受けるため、Zr の含有量を増やしたとしても、その增量に対応した結晶粒微細化効果を得られるとは限らない。また、Zr は、酸素との親和力が非常に強いため、Zr を大気溶解で添加すると、酸化物となり易く、歩留まりが非常に悪い。このため、鋳造後の製品に含まれる量はたとえ僅かな量であっても、鋳込み段階で、相当量の原料を投入する必要がある。

一方、溶解中での酸化物の生成量があまり多くなると、鋳込み時に酸化物が巻き込まれ易くなり、鋳造欠陥を生じる虞れがある。酸化物の生成を回避するためには、真空中又は不活性ガス雰囲気中で溶解、鋳造を行なうことは可能であるが、

コスト高を招く。

また、Zrは高価な元素であるから、経済的観点より、添加量はできるだけ少なく抑えることが好ましい。

このため、Zrの含有量をできるだけ少なくすると共に、鋳造工程の溶融固化後の段階で、平均結晶粒径が微細化された銅基合金鋳物が要請されている。

【0007】

また、Cu-Zn-Si系の銅基合金の場合、Siは機械的特性等の向上に寄与するが、一方では、溶融固化時に割れやざく巣が発生し易くなり、引け巣が大きく、プローホール等の鋳物欠陥が発生し易くなる問題があった。この主な原因是、Siの含有量が多くなるにつれて、液相線温度と固相線温度の凝固温度範囲が広くなり、また熱伝導性が悪くなることによる。また、従来のCu-Zn-Si系の銅基合金の凝固組織を観察すると、デンドライトが樹枝状に生成されており、このデンドライトのアームが、発生する気泡を大気中に開放され難くし、プローホールの残留の原因、局部的な大きな引け巣の発生の原因になっている。

本発明者は、溶融固化過程で結晶粒が微細化されれば、最終の凝固段階で発生する収縮応力は小さくなって、固相間に働く応力が分散されるため、割れやざく巣が発生し難くなり、また、デンドライトのアームが分断されて、気泡は大気中に開放され易くなり、引け巣も滑らかに行われるため、鋳造欠陥のない鋳物が得られることを見出した。

【0008】

それゆえ、本発明の目的は、溶融固化過程で結晶粒径が微細化された銅基合金を提供することであり、より具体的には、溶融固化後の平均結晶粒径が約[±]0.0 μ m以下にまで微細化されたCu-Zn-Si系銅基合金鋳物を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するために、本発明に係る第1の銅基合金鋳物は、質量%で、Cu:6.9~8.8%、Si:2~5%、Zr:0.0005~0.04%、P:0.01~0.25%を含有すると共に、60主Cu-3.5XSi-3XP主71を

満足し、残部が Zn 及び不可避の不純物からなり、溶融固化後の平均結晶粒径が約 $1.00 \mu\text{m}$ 以下であって、相組織は、Q 相、K 相及びア相の面積率が合計で 80% 以上である。

【 0 0 1 0 】

本発明に係る第 2 の銅基合金鑄物は、第 1 の銅基合金鑄物の組成に、結晶粒微細化元素として、Mg : 0.001 ~ 0.2%、B : 0.003 ~ 0.1%、C : 0.0002 ~ 0.01%、Ti : 0.001 ~ 0.9% 及び希土類元素 : 0.01 ~ 0.3% からなる群から選択される少なくとも 1 種をさらに含有したもので、ここで、Mg 及び B からなる群を [i]、C、Ti 及び希土類元素からなる群を [i i] としたとき、 $60\text{主Cu} - 3.5\text{XSi} - 3\text{XP} - 0.5\text{X}[i] + 0.5\text{X}[i i]$ 主 71 を満足するようにしている。

【 0 0 1 1 】

本発明に係る第 3 の銅基合金鑄物は、第 1 の銅基合金鑄物の組成に、強度及び耐摩耗性向上元素として、Al : 0.02 ~ 1.5%、Mn : 0.2 ~ 4.0% 及び Cr : 0.01 ~ 0.2% からなる群から選択される少なくとも 1 種をさらに含有したもので、 $60\text{主Cu} - 3.5\text{XSi} - 3\text{XP} - 1.8\text{XA1} + a\text{XMn} + 0.5\text{Cr}$ 主 71 (但し、Mn が 0.5% 以上で、且つ 0.2XSi 主 2.0XSi のときは $a = 2$ であり、それ以外のときは $a = 0.5$) を満足するようにしている。

【 0 0 1 2 】

本発明に係る第 4 の銅基合金鑄物は、第 2 の銅基合金鑄物の組成に、強度及び耐摩耗性向上元素として、Al : 0.02 ~ 1.5%、Mn : 0.2 ~ 4.0% 及び Cr : 0.01 ~ 0.2% からなる群から選択される少なくとも 1 種をさらに含有したもので、 $60\text{主Cu} - 3.5\text{XSi} - 3\text{XP} - 0.5\text{X}[i] + 0.5\text{X}[i i] - 1.8\text{XA1} + a\text{XMn} + 0.5\text{Cr}$ 主 71 (但し、Mn が 0.5% 以上で、且つ 0.2XSi ま 2.0XSi のときは $a = 2$ であり、それ以外のときは $a = 0.5$) を満足するようにしている。

【 0 0 1 3 】

本発明に係る第 1 乃至第 4 の銅基合金鑄物は、所望により、耐食性向上元素として、Sn : 0.1 ~ 2.5%、Sb : 0.02 ~ 0.25% 及び As : 0.02 ~ 0.

2.5%からなる群から選択される少なくとも1種と、切削性向上元素として、Pb: 0.004 ~ 0.45%、Bi: 0.004 ~ 0.45%、Se: 0.03 ~ 0.45%及びTe: 0.01 ~ 0.45%からなる群から選択される少なくとも1種をさらに含有することができる。

【0014】

なお、この明細書の申で使用する「溶融固化後の平均結晶粒径」という語は、所定成分の銅基合金を溶融固化させた後、圧延等の変形加工又は加熱処理が一切施されていない状態で測定された平均結晶粒径を意味する。

【0015】

【発明の効果】

本発明の銅基合金铸物は、前述の成分組成と相組織を有しており、溶融固化後の平均結晶粒径は約100はm以下に微細化されている。

溶融固化段階で結晶粒が微細化されるため、凝固の際の収縮に耐えることができ、铸造割れの発生を少なくすることができる。また、凝固の過程で発生するホール、ポロシティーについても、外部へ抜け易いため、ざく巣、引け巣等の铸造欠陥のない健全な铸物を作ることができる。

また、凝固の過程で晶出するデンドライトは、铸造組織特有の典型的な樹枝状の形態ではなく、アームが分断された形態、好ましくは、円形、橢円形、多角形、十字形の如き形態である。このため、溶湯の流動性が向上し、薄肉で複雑な形状のモールドの場合でも、その隅々にまで溶湯を行き渡らせることができる。

結晶粒が微細化された铸物は、耐力その他の機械的性質、耐食性、切削性等にもすぐれるので、バルブ、継手、混合栓、給水栓金具等のように、複雑な形状を有するアズキヤスト製品に対して特に有効である。

【図面の簡単な説明】

【0016】

図1は、発明例の供試材No.9の相組織を示す顕微鏡写真(350倍)である。

図2は、比較例の供試材No.103の相組織を示す顕微鏡写真(350倍)である。

図3は、発明例の供試材No.9の横断面金属組織のマタ口写真と顕微鏡写真(75倍)である。

図4は、発明例の供試材No. 1 0の横断面金属組織のマクロ写真と顕微鏡写真(75倍)である。

図5は、発明例の供試材No. 6の横断面金属組織のマクロ写真と顕微鏡写真(75倍)である。

図6は、比較例の供試材No. 1 1 2の横断面金属組織のマクロ写真と顕微鏡写真(75倍)である。

図7は、比較例の供試材No. 1 1 0の横断面金属組織のマクロ写真と顕微鏡写真(75倍)である。

図8は、比較例の供試材No. 1 0 3の横断面金属組織のマクロ写真と顕微鏡写真(75倍)である。

図g Aは、64基Cu-3.5XSi-3XP主67の範囲内で、Zrの含有量と平均結晶粒径の関係を示すグラフである。

図g Bは、図g AのZr含有量を対数目盛で表したグラフである。

図1 0は、発明例の供試材No. 8のデンドライトの形態を示す顕微鏡写真(75倍)である。

図1 1は、比較例の供試材No. 1 1 5のデンドライトの形態を示す顕微鏡写真(75倍)である。

図1 2は、比較例の供試材No. 1 1 0のデンドライトの形態を示す顕微鏡写真(75倍)である。

図1 3 A乃至図1 3 Cは、ターターテストにおける最終凝固部を模式的に示した図で、図1 3 Aは「良」、図1 3 Cは「不良」と評価されるもので、図1 3 Bは、その中間である。

図1 4 A乃至図1 4 Cは、発明例の供試材No. 9の内面要部の断面図であり、図1 4 Aは肉眼観察の写真、図1 4 Bは3.5倍、図1 4 Cは18倍の拡大写真である。

図1 5 A乃至図1 5 Cは、比較例の供試材No. 1 0 9の内面要部の断面図であり、図1 5 Aは肉眼観察の写真、図1 5 Bは3.5倍、図1 5 Cは18倍の拡大写真である。

【0017】

【発明を実施するための最良の形態】

まず、以下において、本発明の銅基合金鑄物を構成する各合金成分の限定理由及び該成分の関係式について説明する。

以下の記載において、合金成分の「%」は、全て質量%である。

また、上記関係式については、次のとおり、式(1)～式(4)とする。

式(1) : $Cu - 3.5 \times Si - 3 \times P$

式(2) : $Cu - 3.5 \times Si - 3 \times P - 0.5 \times [i] + 0.5 \times [ii]$

式(3) : $Cu - 3.5 \times Si - 3 \times P - 1.8 \times Al + a \times Mn + 0.5 \times Cr$

式(4) : $Cu - 3.5 \times Si - 3 \times P - 0.5 \times [i] + 0.5 \times [ii] - 1.8 \times Al + a \times Mn + 0.5 \times Cr$

【0018】

本発明に係る第¹の銅基合金鑄物は、Cu : 6.9～8.8%、Si : 2～5%、Zr : 0.0005～0.04%、P : 0.01～0.25%を含有し、残部Zn及び不可避の不純物からなる。

【0019】

Cu : 6.9～8.8%

Cuは合金の主要元素である。ZrとPを添加してもすべての銅合金において鑄物の結晶粒が微細化されるわけでもない。本発明者は、後述の如く、Si、Pの含有量と所定の関係を有するときに、Zrの微量添加によって、顕著な結晶粒微細化向上効果を達成できることを見出した。

なお、工業用材料としての機械的特性、耐食性等の諸特性を確保するために、Cuは、6.9%以上含有させる。一方、8.8%を越えて含有すると、結晶粒微細化作用が損なわれる。このため、上限は8.8%とし、7.0～8.4%が好ましく、7.1～7.9.5%がより好ましく、7.2～7.9%が最も好ましい。

【0020】

Si : 2～5%

Siは、Zr、P、Cu及びZnと共に含有させると、合金の積層欠陥エネルギーを下げ、顕著な結晶粒微細化効果を発揮する元素である。その添加量は2%以上で効果を発揮する。しかし、5%を超えるとCu、Znと共に添加してもその微細化作用は飽和するか、逆に低下する傾向にあり、さらには延性の低下をきたす。また、熱伝

導性が低下し、凝固温度範囲が広くなつて、铸造性が悪くなる。また、Siには溶湯の流動性を向上させ、溶湯の酸化を防ぎ、融点を下げる作用がある。また、耐食性、特に耐脱亜鉛腐食性及び耐応力腐食割れ性を向上させる作用がある。さらには、被削性の向上と、引張り強さ、耐力、衝撃強さ、疲労強度などの機械的強度の向上に寄与する。それらの作用が、铸造物の結晶粒の微細化について相乗効果を生み出す。それらの効果を發揮するには、Siの含有量は、2.2～4.8%が好ましく、2.5%～4.5%がさらに好ましく、2.7～3.7%が最も好ましい。

【0021】

Zr : 0.0005～0.04%

Zrは、铸造物の結晶粒を微細化させるために重要な元素である。後記するように、Cu、Si及びPの含有量が所定の関係にあるとき、0.0005%以上すぐれた結晶粒微細化効果を發揮し、0.0008%以上がさらに好ましく、0.0010%以上が最も好ましく、その効果は、0.0095%の含有でほぼ飽和する。

一方、Zrは、酸素および硫黄との親和力が非常に強く、通常銅合金铸造物が大気下で、リサイタル材およびスクラップ材を用いて製造されることが多いことに鑑みると、Zrを目的とする狭い組成範囲に添加することが困難であり、ある程度過剰に加えなければならない。一方、Cu-Zn-Si系銅基合金において、Zrが0.05%以上含まれると、溶融固化段階での結晶粒微細化作用は却つて低下することもわかった。そこで、Zrの上限を0.04%に規定する。なお、Zrは、その含有量が増すにつれて、铸造物内に酸化ジルコニウムが形成され易く、健全な铸造物が得られ難くなる。さらにZrは高価な金属であるので、多量の使用は経済的にも不利である。従つて、0.0290%以下が好ましく、0.0190%がより好ましく、前記のとおり、効果が飽和する0.0095%が最も好ましい。即ち、Zrの結晶粒微細化作用の他にこれらの影響についても考慮すると、Zrの含有量は、0.0010～0.0095%が最も好ましい。

【0022】

P : 0.01～0.25%

Pは、Zrと同様、铸造物の結晶粒を微細化させるために重要な元素である。Zrの存在下で、すぐれた結晶粒微細化作用を發揮する。また、溶湯の流動性を高めて、

後述のK、ア、β相をより微細に分散析出させる働きがあり、耐食性を向上させる効果がある。その作用は、0.01%の含有で効果を發揮する。しかし、含有量があまり多くなると、低融点の金属間化合物を形成し、脆くなる。このため、铸物製造上の容易性も考慮し、上限は0.25%に規定する。なお、Zrの添加量との配合比およびマトリッタスのCu、Zn、Siの配合量または配合比にもよるが、0.02~0.20%が好ましく、0.03~0.16%がより好ましく、0.04~0.12%が最も好ましい。

【0023】

Zn：残部

Znは、Cu、Siと共に、本発明の銅基合金铸物を構成する主要元素であり、合金の積層欠陥エネルギーを下げ、铸物の結晶粒微細化作用、溶湯の流動性向上及び融点低下作用、Zrの酸化損失の防止作用、耐食性向上作用、被削性向上作用を有する他、引張強さ、耐力、衝撃強さ、疲労強度などの機械的強度を向上させる働きがある。このため、Znを、前述の各構成元素の残部と規定する。

【0024】

なお、本発明の銅基合金铸物の構成元素中、Cu、Si及びPについては、夫々の上記各規定に加えて、関係式(1)： $Cu - 3.5 \times Si - 3 \times P$ の値が6.0~7.1を満たすように調整する必要がある。

この関係式は、溶融固化後の結晶粒の測定結果に基づいて実験的に求められたものであり、銅基合金铸物が、平均結晶粒径約 $\pm 0.05\text{mm}$ 以下に微細化されるための条件として規定される。この関係式(1)の意義については、後で詳しく説明するが、その値は、6.2.5~6.8.5が好ましく、6.4~6.7が最も好ましい。

【0025】

また、本発明の銅基合金铸物は、所望の結晶粒微細化作用を達成する上で、P、Zr及びSiについては、PとZr、SiとZr、SiとPの間で、夫々、P/Zrが0.8~2.50、Si/Zrが8.0~6.000、Si/Pが1.2~2.20の関係を満たすことが好ましい。

P/Zrについては、1.5~1.50が好ましく、2~1.00がより好ましく、4~5.0が最も好ましい。Si/Zrについては、1.00~5.000が好ましく、

120~3500がより好ましく、300~1500が最も好ましい。Si/Pについては、16~160がより好ましく、20~120がさらに好ましく、25~80が最も好ましい。

なお、Zrは、Cu、Zn、Si、P、P/Zr、Si/Zr、Si/P、関係式(1)及び相組織が請求の範囲にあることを前提に、特に、Pとの共添加によって、溶融固化材の積層欠陥密度を高くする機能を有し、結晶成長よりはるかに結晶核生成が上回り、溶融固化材、具体的には鋳物の結晶粒の超微細化が実現する。

【0026】

本発明に係る第2の銅基合金鋳物は、結晶粒の微細化を促進する元素として、前記第1の銅基合金鋳物の上記構成元素に、Mg: 0.001~0.2%、B: 0.003~0.1%、C: 0.0002~0.01%、Ti: 0.001~0.2%及び希土類元素: 0.01~0.3%からなる群から選択される少なくとも1種をさらに含有することができる。

【0027】

Mgは、不良製品、廃棄製品、電線屑、プレス銅合金屑、切屑、工程で発生する湯道、押湯、堰、端材などの屑等のリサイタル材やスタッップから混入する硫黄および酸素によって消費されるZrのロスを大幅に少なくし、かつ硫化ロス、酸化ロスだけでなく、溶湯中に硫化物、酸化物の形態で存在することにより、微細化に寄与しないZrの生成を避けるために必要であり、結果的に結晶粒の微細化作用に寄与する。すなわち、Zrの添加直前にMgを添加することにより、MgS、MgOの形態で溶湯中の硫黄、酸素を少なくし、Zrを活用するために好ましい元素である。このため、Mgは少なくとも0.001%含有させることが好ましい。

B、C、Ti及び希土類元素は、結晶粒微細化作用を有するので、その効果を有效地に発揮させるために、少なくとも、Bは0.003%、Cは0.0002%、Tiは0.001%、希土類元素は0.01%を夫々含有させることが好ましい。なお、希土類元素(REM)とは、Sc、Yの他に、La、Ce等を含む14種類のランタノイド元素を意味する。

一方、Mg、B、C、Ti及び希土類元素は、あまり多く添加してもその効果は飽和し、また却って合金の湯流れ性を阻害する。このため、これら元素の上限

について、Mgは0.2%、Bは0.1%、Cは0.01%、Tiは0.2%、希土類元素は0.3%に夫々規定する。

また、これらの元素は、Zrの結晶粒微細化作用に関連し、前記第1の銅基合金鑄物の関係式(1)C影響を及ぼす。そこで、Mg、B、C、Ti及び希土類元素の各作用を考慮し、Mg及びBからなる群を[i]、C、Ti及び希土類元素からなる群を[ii]としたとき、関係式(2)： $C_{11} - 3.5 \times S_{11} - 3 \times P - 0.5 \times [i] + 0.5 \times [ii]$ の値が60~71を満足するように調整する。

【0028】

本発明に係る第3の銅基合金鑄物は、前記第1の銅基合金鑄物の強度及び耐摩耗性をさらに高めるために、第2の銅基合金鑄物の組成に、A1：0.02~1.5%、Mn：0.2~4.0%及びCr：0.01~0.2%からなる群から選択される少なくとも2種をさらに含有することができる。

これら成分を含むことにより、結晶粒が微細化された合金は、強度及び耐摩耗性がさらにすぐれたものとなる。

【0029】

A1はマトリッタスを強化することにより、強度と耐摩耗性を向上させる。このため、少なくとも0.02%以上、好ましくは0.1%以上含有させることが望ましい。しかし、含有量があまり多くなると伸びが低下する。このため、上限は1.5%とする。

Mnは、Siと結合してMn-Siの金属間化合物を形成し、耐摩耗性の向上に寄与する。このため、少なくとも0.2%以上、好ましくは0.5%以上含有させることが望ましい。しかし、4.0%を越えて含有しても、その効果は飽和するだけでなく、却って溶湯の流動性を低下させ、Mn-Siの金属間化合物の形成により、微細化に有効なSiが消費される。このため、Mnの上限は、4.0%に規定する。なお、3.5%以下にすることが望ましい。

なお、微細化に有効なSiの消費を抑えるために、Siの含有量は、 $2.3 + 1/3$ Mn主Si主 $3.5 + 1/3$ Mnを関係を満たすことが望ましく、 $2.6 + 1/3$ Mn主Si主 $3.4 + 1/3$ Mnの関係を満たすことがより望ましい。

Crは、一部はマトリッタスに固溶し、又一部はSiと微細な金属間化合物を

形成して、耐摩耗性を向上させる。このため、0.01%以上含有させることが好ましい。しかし、含有量があまり多くなると、Cr-Si化合物が粗大化して、その効果が飽和する。このため、上限は0.2%に規定する。

また、Al、Mn及びCrは、Zrの結晶粒微細化作用に関連し、前記第1の銅基合金铸物の関係式(1)に影響を及ぼす。そこで、Al、Mn及びCrの作用を考慮し、関係式(3)： $Cu - 3.5XSi - 3XP - 1.8XA1 + aXMn + 0.5Cr$ の値が6.0～7.1を満足するように調整する。但し、Mnが0.5%以上で、且つ0.2XSi主Mn主2.0XSiのときは $a = 2$ であり、それ以外のときは $a = 0.5$ である。

【0030】

本発明に係る第4の銅基合金铸物は、前記第2の銅基合金铸物の強度及び耐摩耗性を高めるために、第2の銅基合金铸物の組成に、Al：0.02～1.5%、Mn：0.2～4.0%及びCr：0.01～0.2%からなる群から選択される少なくとも1種をさらに含有することができる。

前述の如く、これらの元素は、Zrの結晶粒微細化作用に関連し、前記第2の銅基合金関係式(2)に影響を及ぼす。そこで、Al、Mn及びCrの作用を考慮し、関係式(4)： $Cu - 3.5XSi - 3XP - 0.5X[i] + 0.5X[ii] - 1.8XA1 + aXMn$ の値が6.0～7.1を満足するように調整する。但し、Mnが0.5%以上で、且つ0.2XSi主Mn主2.0XSiのときは $a = 2$ であり、それ以外のときは $a = 0.5$ である。

【0031】

前記第1乃至第4の銅基合金铸物は、耐食性向上元素として、Sn：0.1～2.5%、Sb：0.02～0.25%及びAs：0.02～0.25%からなる群から選択される少なくとも1種をさらに含有することができる。

これら成分を含むことにより、結晶粒が微細化された合金は、耐食性がさらにすぐれたものとなる。

【0032】

Snは耐エロージョン・コロージョン性、耐海水性を向上させる作用を有する。特にSiとの相乗作用により、腐食性溶液中で、SiとSnリッチの保護皮膜を形成

し、すぐれた耐食性を発揮する。そのためには0.1%以上の添加が好ましい。一方、2.5%を超えると、偏析し易く、低融点金属であることから鋳造割れを起こしやすく、また延性の低下を招くので、上限は2.5%とする。なお、より好ましい範囲は、0.2~0.9%の範囲である。

SbとAsは、耐脱亜鉛腐食性を向上させる作用を有する。そのためには、夫々、0.02%以上含有することが好ましい。しかし、含有量が多くなると、偏析し易く、低融点金属であることから鋳造割れを起こす問題がある。また、延性の低下を招く虞れがある。このため、上限は、夫々、0.25%とする。

【0033】

また、本発明の銅基合金鋳物は、切削性向上元素として、Pb: 0.004~0.45%、Bi: 0.004~0.45%、Se: 0.03~0.45%及びTe: 0.01~0.45%からなる群から選択される少なくとも一種をさらに含有することができる。

これら成分を含むことにより、結晶粒が微細化された合金は、切削性がさらにすぐれたものとなる。

【0034】

Pbは0.004%、Biは0.004%、Seは0.03%、Teは0.01%を夫々含有することにより、切削性の向上を図ることができる。

一方、Pb、Bi、Se、Teは人体への悪影響があり、また、Bi、Se、Teは資源的に豊富な元素でないので、これら各元素の上限について、Pbは0.45%、Biは0.45%、Seは0.45%、Teは0.45%に夫々規定する。なお、本発明の鋳物を、飲料水用のバルブ、給水金具等に使用する場合は、これら各元素の上限は0.2%以下にすることが好ましい。

【0035】

本発明の銅基合金鋳物においては、合金の溶製上不可避的に含まれる不純物元素の含有は許容される。しかし、不純物元素としてのFeとNiについて、含有量が多いと、結晶粒の微細化に有用なZr及びPが、Fe及びNiによって消費され、結晶粒の微細化作用を阻害する不都合がある。そのため、不純物としてFe及び/又はNiが含まれる場合、それらの含有量は、Fe: 0.5%以下、N

i : 0.5%以下に規定する。なお、FeとNiの含有量は、0.25%以下が好ましく、Feについては0.15%以下、Niについては0.2%以下がより好ましい。

【0036】

本発明の鋼基合金鉄物の相組織は、Q相、K相及びA相の面積率が合計で80%以上となるように調整され、より好適には、これら3相で100%を占めるように調整される。なお、K相、A相はの相よりSi濃度が高い相であり、これら3相で100%に達しないときは、残部は、一般的には、B相、C相及び6相のうちの少なくとも1つの相が含まれる。

このQ相、K相及びA相の面積率が合計で80%以上となる相組織を得るには、鉄込み温度、冷却速度等の鉄造条件を適正化する必要があり、溶融固化後の平均結晶粒径を約 $\pm 0.0\mu\text{m}$ 以下にまで微細化させるのに必要な条件でもある。

【0037】

この相組織は、Pbを添加せずに工業的に満足しうる被削性を具備する為には、K+ γ 相の占める割合が5~85%であることが好ましい。さらに好ましくは、10~80%である。一方、それら以外の相の占める割合、その他の相の割合が20%を超えると、初晶が α 相以外の相になり結晶粒微細化が達成できず、また、被削性、耐食性、伸び、衝撃強さが低下する。特に優れた耐脱亜鉛腐食性、伸び及び被削性を確保するためには、 α 相は10%以下であることが望ましい。

【0038】

また、溶融凝固時の相組織の変態については、前記関係式(1)~(4)とも密接な関連性を有しているので、以下に詳しく説明する。

凝固の過程では、初晶がの相であることが望ましい。すなわち、結晶核が生成する中でその固相がの相であると微細化が一層促進する。前記式(1)~(4)の値62.5に相当する。さらに、初晶 α 相の量が20~30%以上であるのが最も好ましく、それが式(1)~(4)の値64に相当する。そして、実際の凝固過程において包晶反応或いは共晶反応に与れば、Cu-Zn-Si系合金の場合、実用上、凝固完了時に少なくとも γ 固相が存在することができるので、それが微細化の条件になり、式(1)~(4)の値62.5に相当する。値62.5からわずかに離れる組成でも平均結晶粒径は大きく

なるが、まだ微細化しており、その最下限が、式(1)～(4)の値 6.0 に相当する。

一方、式(1)～(4)の値 7.1 は、Zn の添加量が少なくなることによって結晶粒超微細化が困難になると、凝固過程で、実用上の非平衡状態において包晶反応に与れなくなること、及び被削性が損なわれることによる。また、凝固温度範囲が広くなる。凝固温度範囲が広くなると、粒状の固相の合体が生じ易くなり、デンドライトは、結果的に樹枝状に近い形態となる。また、いくら結晶粒を微細化しても、割れ、ざく巣が発生し易くなり、固相の合体により、プローホール、ひけ巣も多く且つ大きくなる。

最も結晶粒の微細化が達成されるのは、凝固終了時にの相以外の相、主に p 相、或いは K、α 相が晶出あるいは析出すると良い。つまり、多数の初晶 α 相が形成されるが、それらが多くなると結晶粒同志の合体が行われ、結果的に、デンドライトアームが成長したものと同様になる。それを避けるために、α 相以外の相、β、γ、κ 相が晶出あるいは析出し、存在すると、凝固段階および高温からの冷却段階での結晶粒の成長を抑制し超微細化が実現する。例えば、凝固段階で包晶反応に与るとより結晶粒の超微細化が実現する。そして、凝固段階で、第 2 相が存在する為には、Q 相とのバランスと凝固温度範囲を考慮すると、式(1)～(4)の値は 6.8.5 以下が望ましく、6.7 が最も望ましい。

なお、機械的性質等との関係において、延性、衝撃強さ、耐脱亜鉛腐食性、耐応力腐食割れ性、被削性を得るために、式(1)～(4)の値は、6.0 以上必要であり、より好ましくは 6.2.5 以上であり、6.4 以上が最も好ましい。一方、高い強度と耐摩耗性を得て、良好な被削性を得るために、式(1)～(4)の値は 7.1 以下が必要であり、より好ましくは、6.8.5 以下であり、Pb を含まなくとも工業的に満足できる被削性を得るために、6.7 以下が最も好ましい。

【 0 0 3 9 】

0 相、K 相及び γ 相を合計で 8.0% 以上含む相組織を有する本発明の銅基合金鉄物は、次の铸造条件によって得ることができる。

まず、铸造温度は、上限が、一般的には、1150°C 以下又は液相線温度 + 250°C 以下の温度であり、好ましくは 1100°C 以下、更に好ましくは 1050°C 以下で行なう。铸造温度の下限は、溶湯がモールドの隅々に充填される限り、特に規定はないが、一般的には、液相線温度直上の 900 ～ 950°C である。

なお、これらの温度条件は、合金の配合量によって異なることは理解されるべきである。

前述したように、相組織と前記式との間には密接な関係があり、凝固完了直後から 500°C の温度範囲が相変態に最も大きな影響を及ぼす。前記式の値が 62.5 以下の場合、250°C/秒以上の平均冷却速度で冷却すると、 α 相、 K 相及び β 相を合計で 80% 以上含む相組織を得ることが困難となる。前記式の値が 62.5 以下の合金の場合、100°C/秒以下の速度で冷却することが好ましい。一方、 β 相、 K 相及び α 相を合計で 80% 以上有していても、前記式の値が 68.5 以上の合金の場合、700～800°C の温度範囲において、0.5°C/秒以下の平均冷却速度で冷却すると、 K 相と α 相の析出が妨げられ、 α 相の粒成長が起こり、結晶粒径の微細化を達成することが困難になることがある。このため、前記式の値が 68.5 以上の合金の場合、少なくとも 700～800°C の温度域を 1°C/分以上の速度で冷却することが好ましい。

なお、本発明合金は、鋳物を微細化する一般的な方法、手段、すなわち、鋳込み温度を低くする、冷却速度を速くする、凝固過程で攪拌する等の処置を行なうことによって、結晶粒がより微細化することは言うまでもない。

【0040】

なお、この明細書の申で使用される「鋳物」という語は、完全に、又は一部が溶解して凝固した物を意味し、圧延や押出用のインゴット、スラブ、ビレットを始め、例えば、砂型鋳物、金型鋳物、低圧鋳造鋳物、ダイキャスト、ロストワッタス、セミソリッド鋳造(例えば、チタソーキャスティング、レオキャスティング)、スクイズ、遠心鋳造、連続鋳造鋳物(例えば、横型連続鋳造、溶射、肉盛やアップワード、アップキャストで作られた棒材、中空棒材、異形棒材、異形中空棒材、コイル材、線材等)、溶融鍛造(直接鍛造)、溶射、肉盛、ライニング、オーバレイによる鋳物を挙げることができる。さらに、溶接についても、母材の 一部 を溶かし、凝固させて、繋ぎ合わせるものであるから、広義において、鋳物に含まれるものと理解されるべきである。

【実施例】

【0041】

表1～表3に示す組成の合金材料を電気炉で溶解し、金型に鋳込んで、供試材を得た。鋳込み温度は1000°C、金型の予熱温度は200°C、得られた供試材は、直径40mm、長さ280mmの円柱状である。

得られた全ての供試材について、相組織を構成する各相の面積率を測定した。また、円柱状の供試材を、底面から軸心方向約100mmの位置で、底面と平行に切断し、切断面の円中心から約10mm離れた位置で平均結晶粒径を測定した。測定は、JIS H0501の伸銅品結晶粒度試験の比較法に基づいて行ない、切断面を硝酸でエッチングした後、約0.5mm以上の結晶粒径は肉眼又は倍率5倍の拡大鏡を用いて観察し、約0.5mmよりも小さな結晶粒径については、過酸化水素とアンモニア水の混合液でエッチングし、光学顕微鏡で観察した。なお、測定位置は、切断面の軸線から約10mm、底面から約100mm離れた位置である。

これらの測定結果を表1～表3に併せて示している。なお、表1及び表2に示される供試材No.1～No.44は本発明の実施例、表3に示される供試材No.101～No.122は比較例である。なお、比較例申、太字で示すデータは、本発明の銅基合金鋳物で規定する条件から逸脱していることを表している。

[0042]

[表1]

No.	合金化成成分 (残部Zn及び不可逃の不純物) (mass%)								P/Zr	Si/Zr	Si/P	関係式*	種類	α+κ+γ 値	相組織面積率 (%)	平均結晶粒径 (μm)
	Cu	Si	Zr	P	Mg, B, C, Ti, RFM	Al, Mn, Cr	Sn, Sb, As	Pb, Bi, Se, Te								
1	71.0	2.93	0.0150	0.10	---	---	---	---	6.7	195	29	(1)	60.4	85	15	100
2	74.2	3.73	0.0160	0.10	---	---	---	---	6.3	495	78	(1)	60.8	85	15	90
3	70.3	2.50	0.0120	0.12	---	---	---	---	10.0	208	21	(1)	61.2	90	10	80
4	72.0	2.54	0.0155	0.07	---	---	---	---	4.5	164	36	(1)	62.9	95	5	65
5	74.7	3.50	0.0180	0.09	---	---	---	---	5.0	194	39	(1)	63.9	100	0	30
6	75.3	2.98	0.0007	0.09	---	---	---	---	129	4257	33	(1)	64.6	100	0	85
7	75.8	3.10	0.0190	0.08	---	---	---	---	4.2	163	39	(1)	64.7	100	0	30
8	75.9	3.08	0.0053	0.06	---	---	---	---	11.3	581	51	(1)	64.9	100	0	25
9	75.8	3.00	0.0100	0.10	---	---	---	---	10	300	30	(1)	65.0	100	0	15
10	76.1	3.10	0.0290	0.07	---	---	---	---	2.4	107	44	(1)	65.0	100	0	35
11	76.2	3.10	0.0017	0.07	---	---	---	---	58	2583	44	(1)	65.1	100	0	50
12	76.3	3.09	0.0185	0.07	---	---	---	---	3.8	167	44	(1)	65.3	100	0	25
13	76.1	3.00	0.0038	0.13	---	---	---	---	3.4	79	23	(1)	65.2	100	0	80
14	76.6	3.07	0.0040	0.08	---	---	---	---	20	768	38	(1)	65.6	100	0	20
15	81.0	3.80	0.0170	0.06	---	---	---	---	3.5	224	63	(1)	67.5	100	0	50
16	75.8	2.27	0.0280	0.08	---	---	---	---	2.9	81	28	(1)	67.6	100	0	65
17	83.1	4.21	0.0230	0.03	---	---	---	---	1.3	183	140	(1)	68.3	100	0	70
18	79.2	2.76	0.0210	0.16	---	---	---	---	7.6	131	17	(1)	69.1	100	0	75
19	80.2	2.70	0.0230	0.07	---	---	---	---	3.0	117	39	(1)	70.5	100	0	80
20	79.4	2.30	0.0160	0.11	---	---	---	---	6.9	144	21	(1)	71.0	100	0	90
21	76.9	3.20	0.0009	0.08	Mg: 0.004	---	---	---	88.9	3556	40	(2)	65.5	100	0	40
22	75.8	2.98	0.0032	0.07	Mg: 0.11	---	---	---	21.9	931	43	(2)	65.2	100	0	20
23	73.8	2.76	0.0075	0.12	B: 0.011	---	---	---	16.0	368	23	(2)	63.8	100	0	20
24	77.3	3.41	0.0110	0.09	C: 0.001	---	---	---	8.2	310	38	(2)	65.1	100	0	15
25	75.9	3.00	0.0130	0.11	Ti: 0.012	---	---	---	8.5	231	27	(2)	65.1	100	0	15

備考：* 関係式の種類

(1) Cu - 3.5 × Si - 3 × P

(2) Cu - 3.5 × Si - 3 × P - 0.5 × [i] + 0.5 × [ii]

(3) Cu - 3.5 × Si - 3 × P - 1.8 × Al + a × Mn + 0.5 × Cr

(4) Cu - 3.5 × Si - 3 × P - 0.5 × [i] + 0.5 × [ii] - 1.8 × Al + a × Mn + 0.5 × Cr

【0043】

【表2】

No.	合金化学成分 (残部Zn及び不可避の不純物) (mass%)										関係式*	値	相組織 面積率 (%)	平均結 晶粒径 (μm)		
	Cu	Si	Zr	P	Mg, B, C, Ti, REM	Al, Mn, Cr	Sn, Sb, As	Pb, Bi, Se, Te	P/Zr	Si/Zr						
26	76.6	3.12	0.0150	0.08	REM: 0.05				5.3	208	39	(2)	65.4	100	0	20
27	75.2	3.12	0.0035	0.09	---	Mn: 0.4	---	---	26	891	35	(3)	64.2	100	0	30
28	70.9	4.53	0.0085	0.17	---	Mn: 3.6	---	---	20	533	27	(3)	61.7	95	5	40
29	73.3	4.02	0.0120	0.15	---	Al: 0.5	---	---	13	335	27	(3)	63.3	100	0	25
30	75.3	3.65	0.0160	0.10	---	Al: 0.9	---	6	228	37	(3)	62.4	100	0	35	
31	75.6	3.13	0.0240	0.10	C: 0.0006	Cr: 0.2	---	---	4	130	31	(4)	64.4	100	0	30
32	74.9	2.89	0.0035	0.11	---	---	Sn: 0.15	---	31	826	26	(1)	64.5	100	0	25
33	78.4	3.12	0.0140	0.08	---	---	Sn: 1.4	---	6	223	39	(1)	67.2	100	0	15
34	78.8	3.76	0.0035	0.13	---	---	Sn: 0.03	---	37	1074	29	(1)	65.2	100	0	30
35	76.5	3.11	0.0015	0.03	---	---	As: 0.13	---	20	2073	104	(1)	65.5	100	0	50
36	76.8	3.12	0.0230	0.08	---	---	---	Pb: 0.08	3	136	39	(1)	65.7	100	0	30
37	76.2	3.08	0.0125	0.07	---	---	---	Bi: 0.06	6	246	44	(1)	65.2	100	0	25
38	75.6	2.99	0.0180	0.05	---	---	---	Bi: 0.3	3	166	60	(2)	65.0	100	0	25
39	76.7	3.06	0.0180	0.12	---	---	Sn: 0.6	Pb: 0.015	6	170	28	(1)	65.7	100	0	20
40	82.3	3.80	0.0150	0.04	---	Al: 1.2	---	Bi: 0.25	3	253	95	(3)	66.7	100	0	25
41	73.2	3.82	0.0095	0.12	Mg: 0.008	Mn: 1.9	---	Pb: 0.19				(4)	66.3	100	0	20
42	74.5	3.98	0.0055	0.09	Mg: 0.032	Al: 0.04	Sn: 0.8	---	15	727	44	(4)	66.0	100	0	15
43	78.8	3.22	0.0110	0.08	---	Al: 1.2	Sb: 0.09	7	293	40	(3)	65.1	100	0	15	
44	74.7	3.50	0.0180	0.09	---	Al: 0.2	---	Pb: 0.15	5	194	39	(3)	64.0	100	0	30

備考: * 関係式の種類

(1) $\text{Cu} - 3.5 \times \text{Si} - 3 \times \text{P}$ (2) $\text{Cu} - 3.5 \times \text{Si} - 3 \times \text{P} - 0.5 \times [\text{I}] + 0.5 \times [\text{II}]$ (3) $\text{Cu} - 3.5 \times \text{Si} - 3 \times \text{P} - 1.8 \times \text{Al} + \text{a} \times [\text{I}] + 0.5 \times \text{Cr}$ (4) $\text{Cu} - 3.5 \times \text{Si} - 3 \times \text{P} - 0.5 \times [\text{I}] + 0.5 \times [\text{II}] - 1.8 \times \text{Al} + \text{a} \times \text{Mn} + 0.5 \times \text{Cr}$

【0044】

【表3】

No.	合金化学成分 (残部Zn及び不可避の不純物) (mass%)										P/Zr	Si/Zr	Si/P	関係式* 値	相組織 面積率 (%)	平均結晶粒径 (μm)	
	Cu	Si	Zr	P	Mg, B, C, Ti, REM	Al, Mn, Cr	Sn, Sb, As	Pb, Bi, Se, Te	Fe, Ni								
101	70.2	4.45	0.0100	0.08	—	—	—	—	—	8.0	445	56	(1) 54.4	60	40	1500	
102	73.0	3.98	0.0150	0.10	—	—	—	—	—	6.7	265	40	(1) 58.8	65	35	800	
103	70.3	3.08	0.0310	0.10	—	—	—	—	—	3.2	99	31	(1) 59.2	60	40	800	
104	69.3	2.64	0.0170	0.11	—	—	—	—	—	6.5	155	24	(1) 59.7	70	30	600	
105	79.5	2.10	0.0030	0.07	—	—	—	—	—	23.3	700	30	(1) 71.9	95	5	300	
106	86.0	4.12	0.0290	0.09	—	—	—	—	—	3.1	142	46	(1) 71.3	100	0	200	
107	82.5	2.56	0.0120	0.08	—	—	—	—	—	6.7	213	32	(1) 73.3	100	0	250	
108	82.7	2.25	0.0055	0.10	—	—	—	—	—	4.2	93	22	(1) 74.5	100	0	300	
109	79.8	4.05	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	(1) 65.6	100	0	2000	
110	76.2	3.12	0.0003	0.09	—	—	—	—	—	300	10400	35	(1) 65.0	100	0	500	
111	76.1	3.07	0.0002	0.07	—	—	—	—	—	350	15350	44	(1) 65.1	100	0	600	
112	74.7	2.95	0.0500	0.09	—	—	—	—	—	1.8	59	33	(1) 64.1	100	0	150	
113	72.8	2.35	0.1500	0.08	—	—	—	—	—	0.5	16	29	(1) 65.5	100	0	200	
114	79.3	4.05	0.3000	0.03	—	—	—	—	—	0.1	14	135	(1) 66.4	100	0	200	
115	75.6	3.18	0.0050	0.005	—	—	—	—	—	1.0	636	64	(1) 64.5	100	0	350	
116	70.2	1.70	0.0060	0.08	—	—	—	—	—	13.3	283	21	(1) 64.0	95	5	200	
117	85.8	5.50	0.0110	0.10	—	—	—	—	—	9.1	500	55	(1) 66.3	100	10	200	
118	76.6	3.11	0.0180	0.09	—	—	—	—	—	Fe:0.55	5.0	173	35	(1) 65.4	100	0	400
119	75.8	3.05	0.0170	0.09	—	—	—	—	—	Ni:0.6	5.3	179	34	(1) 64.9	100	0	600
120	70.1	2.77	0.0180	0.08	—	—	—	—	—	—	4.4	154	35	(1) 60.2	75	25	500
121	72.9	3.45	0.0150	0.15	—	—	—	—	—	—	10.0	230	23	(1) 60.4	75	25	400
122	76.5	3.05	—	0.08	—	—	Sn: 0.6	Pb: 0.015	—	—	—	—	(2) 65.6	100	0	1500	

備考：* 関係式の種類

(1) Cu - 3.5 × Si - 3 × P

(2) Cu - 3.5 × Si - 3 × P - 0.5 × [ii] + 0.5 × Cr

(3) Cu - 3.5 × Si - 3 × P - 1.8 × Al + a × Mn + 0.5 × Cr

(4) Cu - 3.5 × Si - 3 × P - 0.5 × [ii] + 0.5 × [iii] - 1.8 × Al + a × Mn + 0.5 × Cr

【0045】

まず、相組織について考察する。

発明例No. 1 ~No. 3 及び比較例No. 120 及びNo. 121 は、関係式の値がほぼ同じであり、これらの結果を比較検討すると、 α 相、 K 相及び β 相の合計の面積率が多くなるほど、平均結晶粒径は小さくなる傾向を示している。本発明の目標である平均結晶粒径約 $100\mu m$ 以下の微細化を達成するには、これら3相の合計の面積率を80%以上にする必要があることがわかる。

また、発明例No. 9 と比較例No. 103について、夫々の相組織を、図1と図2に示している。図1は、 Q 相、 K 相及び β 相が合計で100%で、平均結晶粒径が $15\mu m$ の相組織である。図2は、 α 相、 K 相及び β 相の合計が60%で、8相が存在し、平均結晶粒径が $80\mu m$ の相組織である。

【0046】

平均結晶粒径については、表1及び表2を参照すると明らかのように、 Zr の含有量、関係式の値、 Q 、 K 及び β 相の合計の面積率が本発明で規定する条件を充足すれば、溶融固化後に、平均結晶粒径が $100\mu m$ 以下に微細化された鋳物が得られる事を示している。

【0047】

比較例No. 101 ~No. 104 は、関係式の値が60より小さく、また前記3相の合計の面積率が80%より少ない例であり、平均結晶粒径は非常に大きなものとなっている。

比較例No. 105 ~No. 108 は、関係式の値が71よりも大きい例であり、その他の条件は本発明の規定の範囲内にあっても、平均結晶粒径は $200\mu m$ も大きくなっている。

比較例No. 120 及びNo. 121 は、前記3相の合計の面積率が80%よりも少ない例であり、関係式の値が本発明で規定の下限値に近いこともあるが、平均結晶粒径の値は $400\mu m$ も大きなものとなっている。

比較例No. 109 は、 Zr とPを含まず、No. 110 及びNo. 111 は、 Zr の含有量が本発明の規定よりも少ない例である。なお、No. 110 とNo. 111 は、 Zr の含有量が少ないとため、 Si/Zr 及び P/Zr の値が本発明の好ましい範囲か

ら逸脱する結果ともなり、平均結晶粒径は非常に大きくなっている。

比較例No. 113～No. 115は、Zrの含有量が本発明の規定よりも多い例であり、Zrの含有量が0.05%を超えると、結晶粒微細化をかえって妨げる結果となることを示している。

なお、関係式の好ましい範囲である64～67に含まれる発明例(Cu、Si、Zr、P及び残部Zn)と、比較例No. 110～No. 115の平均結晶粒径について、Zrの含有量との関係をプロットしたものを図gA及び図gBに示す。なお、プロットするに際し、関係式の値をこの範囲に限定したのは、No. 1～No. 4及びNo. 15～No. 20の如く、これらの範囲を逸脱すると、関係式の値が平均結晶粒径に及ぼす影響が大きいため、その影響を排除して評価するためである。

比較例No. 115は、Pの含有量が本発明の規定より少ない例である。また、比較例No. 116とNo. 117はSiの含有量が本発明の規定を逸脱する例である。これらは、平均結晶粒径は200μm以上である。

比較例No. 118とNo. 119は、夫々、不純物としてのFeとNiが本発明の規定の範囲を超えると、平均結晶粒径が大きくなることを示している。

【0048】

発明例の供試材No. 8(平均結晶粒径25μm)、比較例の供試材No. 115(平均結晶粒径350μm)、No. 110(平均結晶粒径500μm)について、夫々、固相率が40%、液相率が60%の凝固過程(半溶融状態)から水冷した試料をエッチングした後の金属組織を、夫々、図10～図12に示す。

凝固の過程(溶融固化時)で供試材No. 8は、デンドライトのアームが生じず、円形乃至橢円形の形態であるのに対し、No. 115とNo. 110のデンドライトは樹枝状の形態である。このように、No. 8は、結晶核生成が結晶粒成長(デンドライトのアーム成長)を上回り、結晶粒の微細化が達成されたことを示すものである(母地は半溶融状態で液相であった)。

これは、本発明の銅基合金は、特に半溶融(セミソリッド)铸造に好適であり、固相が粒状であれば、固・液相が金型の隅々まで大きな抵抗を受けることなく行き渡ることを示すものである。

【0049】

結晶粒が微細化された本発明の銅基合金鑄物の鑄造性を評価するために、表4に示す供試材についてターターテスト(Tatur Shrinkage Test)を行ない、内びけ部分の形態及びその近傍におけるポロシティ、ホール、ざく巣等の欠陥の有無を調べた。鑄造性の評価は、図13Aに示す如く、内びけ部分の形態が滑らかで、その最終凝固部においてポロシティ等の欠陥が生じていないものを「良好」、同図Bの如く、内びけ部分が滑らかではなく、その最終凝固部において僅かであるがポロシティ等の欠陥が生じているものを「やや不良」、同図Cに示す如く、内びけ部分の凹凸形状が顕著で、最終凝固部においてポロシティ等の欠陥が明瞭に生じたものを「不良」とした。テスト結果を表4に示す。

【0050】

【表4】

供試材No.	平均結晶粒径	ターターテスト
6	85 μm	良好
9	15 μm	良好
102	800 μm	不良
108	300 μm	不良
109	2000 μm	不良
110	500 μm	やや不良
113	200 μm	やや不良

【0051】

表4に示されるように、発明例No. 6及びNo. 9は良好な鑄造性を示すのに対し、平均結晶粒径が200 μm 以上になると、鑄造性はやや不良又は不良という結果を示している。

なお、No. 8とNo. 109の試料の観察結果を、夫々、図14と図15に示している。図14B、Cと、図15B、Cの比較から明らかなように、結晶粒が微細化されたNo. 9は鑄造欠陥が殆んど認められないのに対し、No. 109は、内部にまでデンドライトのアームの隙間に、割れ、ざく巣、多数のホールが観察され、引け巣が大きく、最終凝固部の凹凸が大きく、鑄造欠陥が含まれることを示して

いる。

【0052】

次に、結晶粒が微細化された本発明の銅基合金鋳物の特性を評価するために、供試材N_o. 8、9、12、29、39、44、122、[±]10、[±]11及び[±]12について機械的性質(引張強さ、耐力、伸び、疲労強度)を測定した。

なお、供試材N_o. 110、111及び112については、さらに750°Cで加熱し、押出比9、加工率89%で熱間押出加工を行ない、直径13.3mmの丸棒とした上で、平均結晶粒径と機械的性質を測定した。なお、これら供試材の熱間押出加工後の供試片を、夫々、N_o. 110a、N_o. [±]11a及びN_o. 112aとして示す。

機械的性質の試験は、供試材から、JIS Z 2201に規定する10号試験片を採取し、アムスラー型万能試験機による引張試験を行ない、引張強さ、耐力(0.2%)、伸び及び疲労強度を測定した。試験結果を表5に示す。

【0053】

【表5】

供試材 No.	平均結晶粒径 (μ m)	引張強さ (N/mm ²)	0.2%耐力 (N/mm ²)	伸び (%)	疲労強度 (N/mm ²)
8	25 (溶融固化後)	516	257	42	255
9	15 (溶融固化後)	526	274	42	261
12	25 (溶融固化後)	520	263	40	257
29	25 (溶融固化後)	652	345	24	330
39	20 (溶融固化後)	525	271	30	252
44	30 (溶融固化後)	605	310	26	285
122	1500 (溶融固化後)	388	184	15	159
110	500 (溶融固化後)	436	181	26	169
110a	30 (熱間加工後)	500	254	37	250
111	600 (溶融固化後)	433	174	24	155
111a	30 (熱間加工後)	498	251	36	248
112	150 (溶融固化後)	452	199	30	186
112a	20 (熱間加工後)	524	272	36	258

【0054】

表5を参照すると、結晶粒が微細化された発明例No.8、9、12、29、39及び44は、比較例No.122、110、111及び112よりも機械的性質にすぐれている。なお、No.28とNo.44は、Al、Mnを含むため、他の発明例よりも機械的性質にさらにすぐれている。

低融点金属Snを0.6%含むNo.39とNo.122を比較すると、機械的性質は、Zr、P添加による結晶粒微細化の効果によって強度、特に伸びにおいて著しく改善していることがわかる。

No.110～No.112は、溶融固化後の段階では、結晶粒径が大きいが、熱間押出加工によって結晶粒が30μm以下まで微細化されることを示している。また、熱間押出加工によって結晶粒が微細化された後の機械的特性は、溶融固化後の発明例のものとほぼ同程度かむしろまだ劣っている。これらの結果から、前記の機械的特性は、平均結晶粒径に依存することは明らかである。従って、溶融固化段階で結晶粒が微細化された本発明の銅基合金铸物は、熱間加工を施さなくても、熱間加工を施したものと同レベルの機械的性質を具備できることがわかる。

【0055】

表6に示す供試材について耐食性(エロージョン・コロージョンテスト、脱亜鉛腐食試験及び応力腐食割れ試験)を調べた。

エロージョン・コロージョンテストは、供試材から切り出した試料に、口径2mmのノズルを使用して、30°Cの3%食塩水を11m/sの流速に当てて、48時間経過した後の腐食減量を測定した。その結果を表7に示す。

脱亜鉛腐食試験は、ISO 6509に準拠し、供試材から採取した試料を、フェノール樹脂材に埋め込み、試料表面をエミリー紙により1200番まで研磨した後、これを純水で超音波洗浄して乾燥した。このようにして得られた腐食試験用試料を、1.0%の塩化第2銅2水和塩(CuCl₂·2H₂O)の水溶液(12.7g/1)中に浸漬し、75°Cで24時間保持した後、水溶液中から取り出して、その脱亜鉛腐食深さの最大値(最大脱亜鉛腐食深さ)を測定した。その結果を表7に示す。

応力腐食割れ試験は、JIS H3250に準拠し、供試材から採取した板状の

試料(幅10mm、長さ60mm、厚さ5mm)を、45度のV字状(屈曲部半径5mm)に折曲する(引張残留応力を付加する)と共に、脱脂、乾燥処理を施した上で、12.5%のアンモニア水(アンモニアを等量の純水で薄めたもの)を入れたデシケータ内のアンモニア雰囲気(25℃)中に保持した。以下に述べる所定時間保持(暴露)した後、デシケータから試料を取り出し、10%の硫酸で洗浄した後、試料の割れの有無を拡大鏡(10倍)で観察した。観察結果を表6に示す。表6中、アンモニア雰囲気中の保持時間が2時間経過時点で割れは認められなかつたが、8時間経過時に割れが認められたものは「X」、8時間経過時に割れは認められなかつたが、24時間経過時に割れが認められたものは「ム」、24時間経過時に割れが認められなかつたものは「○」で示してある。

【0056】

【表6】

供試料No.	平均結晶粒径(μm)	腐食減量(mg/cm ²)	最大腐食深さ(μm)	耐応力腐食割れ性
8	25	14.8	10未満	○
9	15	15.2	10未満	○
15	50	14.1	10未満	○
42	15	7.9	10未満	○
33	15	5.6	10未満	○
103	800	29.2	280	X
115	350	18.5	180	ム

【0057】

表6を参照すると、結晶粒が微細化された発明例No.8、9、15、42及び33は、比較例No.103及び15よりも耐食性にすぐれている。なお、No.42とNo.33は、耐食性向上元素を含むため、他の発明例よりも、特に腐食減量の点ですぐれている。

【0058】

表7に示す供試材の外周面を、真剣バイト(すくい角:-6°、ノーズR:0.4

mm)を取り付けた旋盤により、切削速度100m/分、切込み深さ±5mm、送り0.11mm/rev.の条件で切削し、バイトに取り付けた3分力動力計で測定し、切削主分力に換算した。また、切削により生成した切屑を採取し、その形状から被削性の良否を判定した。すなねち、切屑が扇形状片又は半巻き以下の円弧形状片に勇断された切屑は最も切屑の処理性が良く、これを⑥で示す。微細な針形状の切屑は、処理性は良いが旋盤等の工作機械への障害や作業者の手指に刺さる等の危険があるので、○で示す。一方、切屑が3巻きを超えるような螺旋形状のものは、切削処理性に支障をきたし、また切屑がバイトに絡みついたり、切削表面を損傷させる等の不都合があるので、Xで示す。なお、半巻きを超える、エ巻きに近い円弧形状から3巻き以下の螺旋形状をなす場合、大きなトラブルは生じないので、切屑の処理性に劣り、連続切削時のバイトへの絡みつき、表面損傷を生じる虞れがあるので、ムで示す。

また、表面粗さに関しては、Ryが理論表面粗さに近いのが理想であり、7.5 μm 未満を○で示す。なお、工業的に満足し得る切削面を得るために、Ryが7.5~12 μm をム、Ryが12 μm を超える場合をXで示す。

【0059】

【表7】

供試材No.	平均結晶粒径	切削主分力	切屑の状態	表面状態
8	25 μm	118 N	⑥	○
36	30 μm	112 N	⑨	○
39	20 μm	114 N	⑨	○
103	800 μm	161 N	X	八
107	250 μm	185 N	X	八
110	500 μm	121 N	⑨	ム
113	200 μm	135 N	ム	X

【0060】

表7を参照すると、結晶粒が微細化された発明例No.8、36及び39は、比較例No.103、107、110及び113よりも切削性にすぐれている。なお、N

0.36とNo.39は、切削性向上元素を含むため、No.8よりも、切削主分力が小さくなっている。

【産業上の利用可能性】

【0057】

溶融固化時に結晶粒が微細化されている本発明の銅基合金は、例えば、次のような構成部材として好適に使用することができる。

- ・铸造性、導電性、熱伝導性、高機械的性質が要式される一般的機械部 **『**
- ・高度の導電性、熱伝導性が要求される電気用ターミナル、コネクタ、口ワ付け、溶接を容易に行い得ることが要求される電気部品；
- ・铸造が容易であることが要求される計器部品；
- ・機械的性質に優れることが要求される給排水金具、建築用金具、日用品・雑貨品；
- ・強度、硬度が高いこと及び耐食性、じん性に優れることが要求される船用プロペラ、シャフト、軸受、弁座、弁棒、締付金具、タランプ、接続金具、ドアノブ、バイプ留具、カム；
- ・高度の強度、硬度、耐摩耗性が要求されるバルブ、ステム、ブッシュ、ウォームギヤ、アーム、シリンダー部 **『**バルブシート、ステンレス用軸受、ポンプインペラ；
- ・耐圧性、耐摩耗性、被削性、铸造性が要式されるバルブ、ポンプ胴体、羽根車、給水栓、混合水栓、水道用弁、継手、スプリンタラー、コッタ、水道メータ、止水栓、センサ部 **『**スタロール型コンプレッサー部品、高圧バルブ、スリーブ圧力容器；
- ・硬度及び耐摩耗性に優れることが要求される摺動部 **『**油圧シリンダ、シリンダ、歯車、釣り用リール、航空機の留め具；
- ・強度、耐食性、耐摩耗性に優れることが要求されるボルト、ナット、配管用コネクター；
- ・単純形状の大型铸造物に適し且つ高い強度と耐食性、耐摩耗性に優れることが要式される化学用機械部品、工業用バルブ；
- ・接合強度、肉盛、ライニング、オーバーレイ、耐食性、铸造性が要求される

淡水化装置等の溶接管、給水管、熱交換器用管、熱交換器管板、ガス配管用管、
エルボ、海洋構造材、溶接部材、溶接用材；

- ・耐圧性、耐摩耗性、被削性に優れることが要求されるバルブシュー、袋ナット、ヘッダー給水栓部品；
- ・展延性、耐疲労性、耐食性が要求される摺動片軸受、耐食性、耐海水性が要求される熱交換器、熱交換器用管板、船舶用部品；
- ・被削性、展延性に優れることが要求されるスピンドル等として又はその構成材。

請求の範囲

【請求項 1】

質量%で、Cu : 6.9 ~8.8%、Si : 2 ~5%、Zr : 0.0005 ~0.04%、P : 0.01 ~0.25%を含有すると共に、60主Cu-3.5XSi-3×P主71を満足し、残部がZn及び不可避の不純物からなり、溶融固化後の平均結晶粒径が100μm以下であって、相組織は、 α 相、 κ 相及び γ 相の面積率が合計で80%以上である銅基合金鋳物。

【請求項 2】

質量%で、Cu : 6.9 ~8.8%、Si : 2 ~5%、Zr : 0.0005 ~0.04%、P : 0.01 ~0.25%を含有すると共に、Mg : 0.001 ~0.2%、B : 0.003 ~0.1%、C : 0.0002 ~0.01%、Ti : 0.001 ~0.2%及び希土類元素 : 0.01 ~0.3%からなる群から選択される少なくとも σ 種を含有し、Mg及びBからなる群を[i]、C、Ti及び希土類元素からなる群を[ii]としたとき、60主Cu-3.5XSi-3×P-0.5X[i]+0.5X[ii]主71を満足し、残部がZn及び不可避の不純物からなり、溶融固化後の平均結晶粒径が $\pm 0.0U$ μm以下であって、相組織は、 α 相、 κ 相及び γ 相の面積率が合計で80%以上である銅基合金鋳物。

【請求項 3】

質量%で、Cu : 6.9 ~8.8%、Si : 2 ~5%、Zr : 0.0005 ~0.04%、P : 0.01 ~0.25%を含有すると共に、Al : 0.02 ~1.5%、Mn : 0.2 ~4.0%及びCr : 0.01 ~0.9%からなる群から選択される少なくとも σ 種をさらに含有し、60主Cu-3.5XSi-3×P-1.8XA1+aXMn+0.5Cr主71(但し、Mnが0.5%以上で、且つ0.2XSi主Mn主2.0XSiのときはa=2であり、それ以外のときはa=0.5)を満足し、残部がZn及び不可避の不純物からなり、溶融固化後の平均結晶粒径が100μm以下であって、相組織は、 α 相、 κ 相及び γ 相の面積率が合計で80%以上である銅基合金鋳物。

【請求項 4】

質量%で、Cu : 6.9 ~8.8%、Si : 2 ~5%、Zr : 0.0005 ~0.04%

4%、P: 0.01 ~0.25%を含有すると共に、Mg: 0.001 ~0.2%、B: 0.003 ~0.1%、C: 0.0002 ~0.01%、Ti: 0.001 ~0.2%及び希土類元素: 0.01 ~0.3%からなる群から選択される少なくとも1種と、Al: 0.02 ~1.5%、Mn: 0.2 ~4.0%及びCr: 0.01 ~0.8%からなる群から選択される少なくとも1種をさらに含有し、Mg及びBからなる群を[i]、C、Ti及び希土類元素からなる群を[ii]としたとき、 $60 \text{ 主 Cu} - 3.5 \times S_i - 3 \times P - 0.5 \times [i] + 0.5 \times [ii] - 1.8 \times Al + a \times Mn + 0.5 \times Cr \text{ 主 71}$ (但し、Mnが0.5%以上で、且つ $0.2 \times S_i \text{ 主 Mn} \geq 2.0 \times S_i$ のときは $a = 2$ であり、それ以外のときは $a = 0.5$)を満足し、残部がZn及び不可避の不純物からなり、溶融固化後の平均結晶粒径が100は皿以下であって、相組織は、 α 相、 κ 相及び α 相の面積率が合計で80%以上である銅基合金鑄物。

【請求項5】

質量%で、Sn: 0.1 ~2.5%、Sb: 0.02 ~0.25%及びAs: 0.02 ~0.25%からなる群から選択される少なくとも1種をさらに含有する請求項1乃至請求項4の何れかに記載の銅基合金鑄物。

【請求項6】

質量%で、Pb: 0.004 ~0.45%、Bi: 0.004 ~0.45%、Se: 0.03 ~0.45%及びTe: 0.01 ~0.45%からなる群から選択される少なくとも1種をさらに含有する請求項1乃至請求項5の何れかに記載の銅基合金鑄物。

【請求項7】

質量比で、P/Zrが0.8 ~25.0、Si/Zrが8.0 ~6000、及びSi/Pが1.2 ~2.2である請求項1乃至請求項6の何れかに記載の銅基合金鑄物。

【請求項8】

前記銅基合金鑄物には、デンドライトが晶出しており、該デンドライトは、アームが分断された形態である請求項1乃至請求項7の何れかに記載の銅基合金鑄物。

【請求項9】

不純物として含まれるF e 及び／又はN i は、質量%で、F e : 0. 5 %以下、N i : 0. 5 %以下である請求項1乃至請求項7の何れかに記載の銅基合金鑄物。

【請求項10】

Z r は、0. 0010 ~ 0. 0095 %である請求項2乃至請求項7の何かに記載の銅基合金鑄物。

FIG. 1

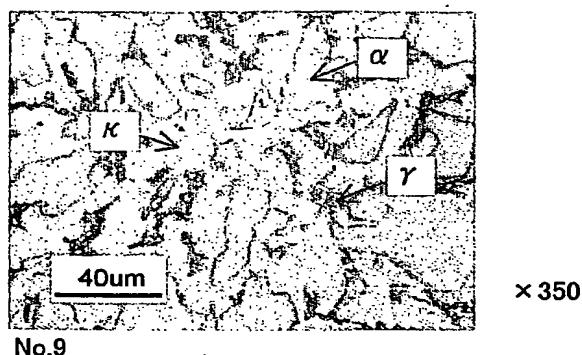


FIG. 2

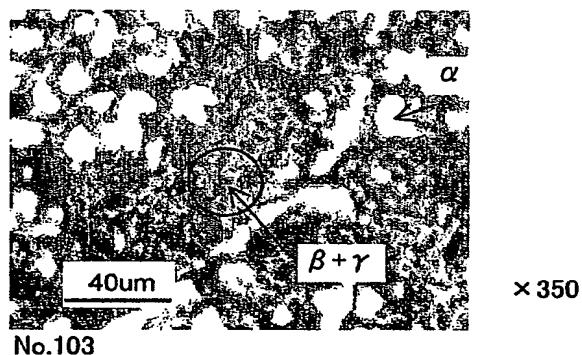


FIG. 3

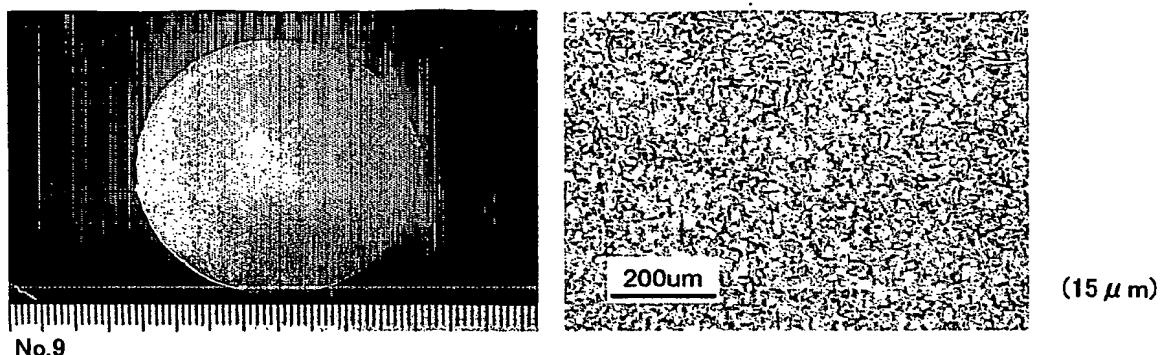


FIG. 4

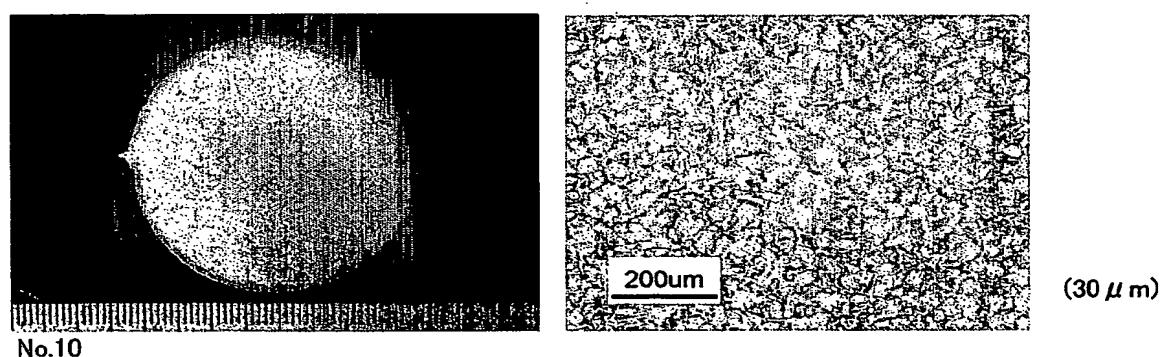


FIG. 5

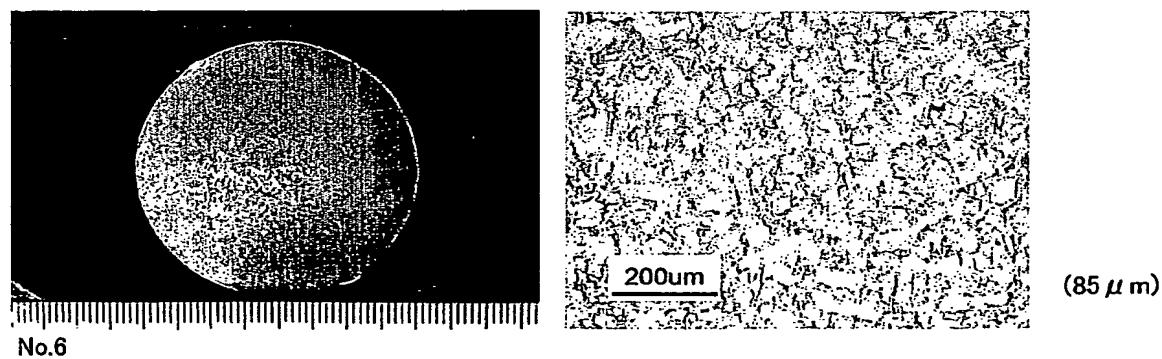
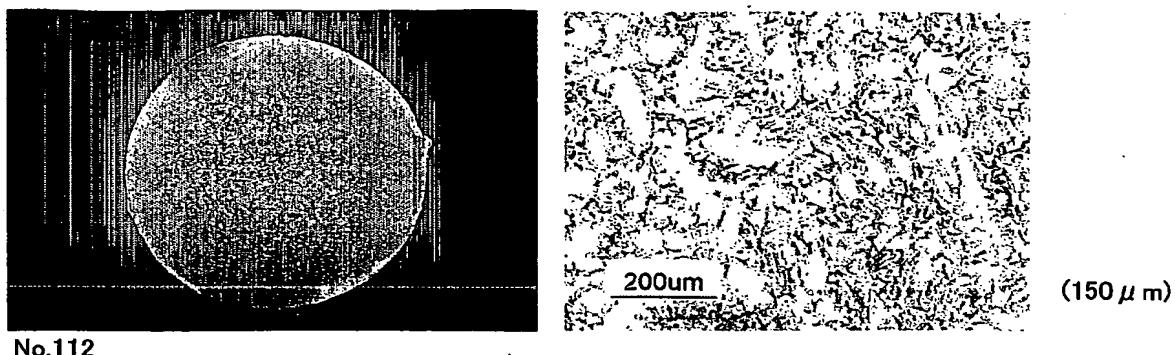
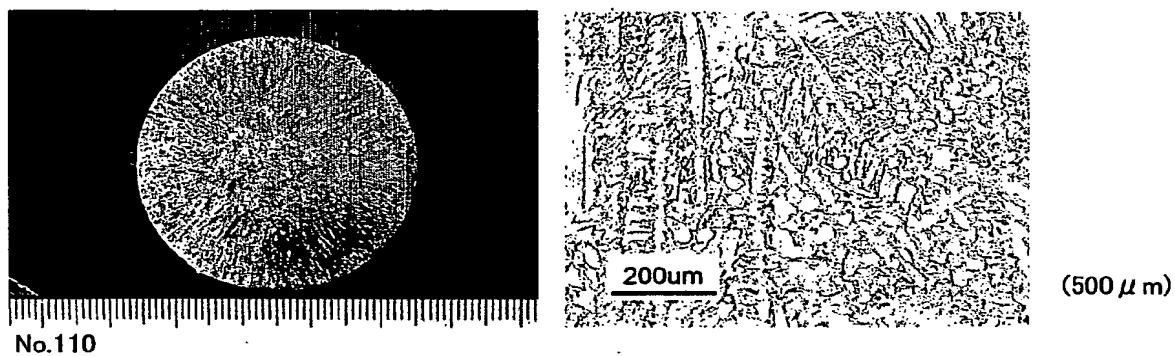


FIG. 6



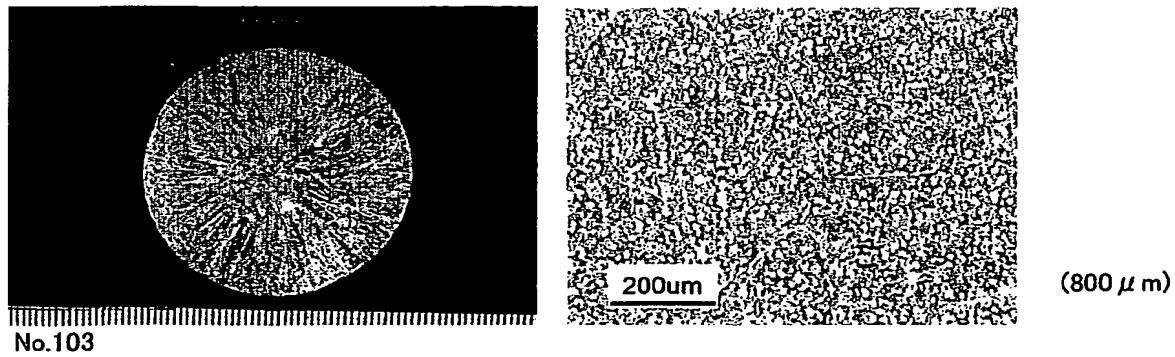
No.112

FIG. 7



No.110

FIG. 8



No.103

FIG. 9A

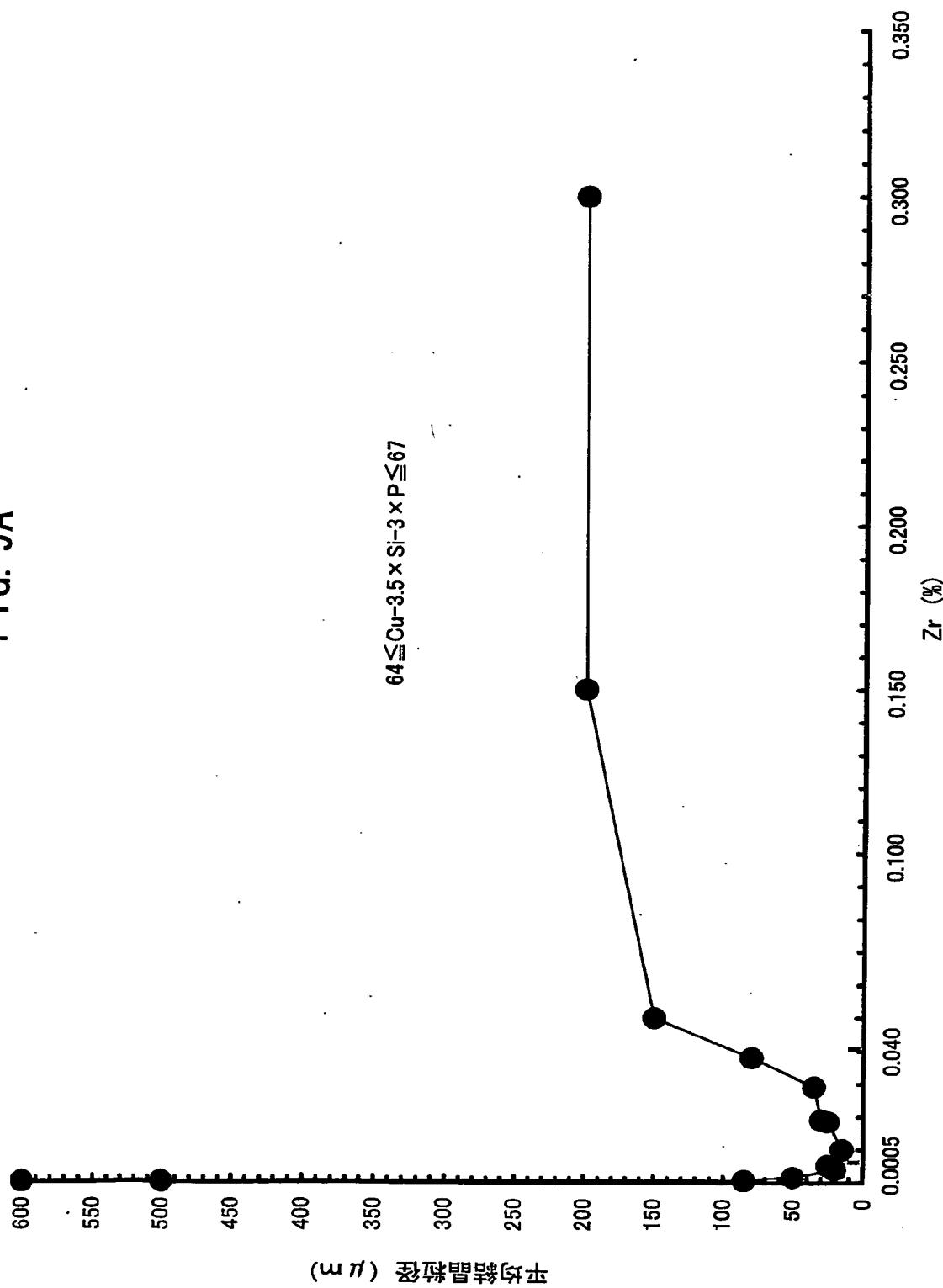


FIG. 9B

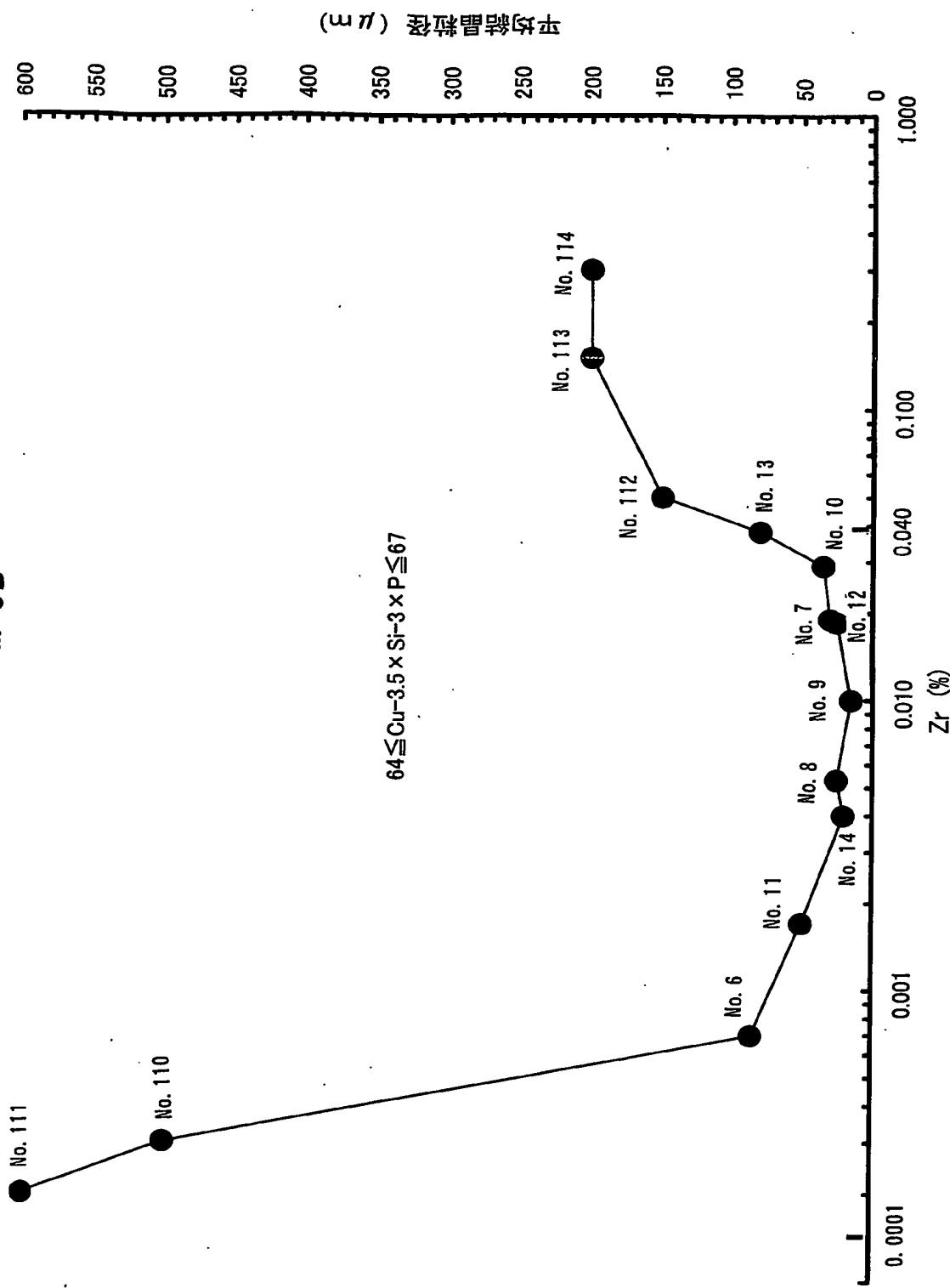


FIG. 10

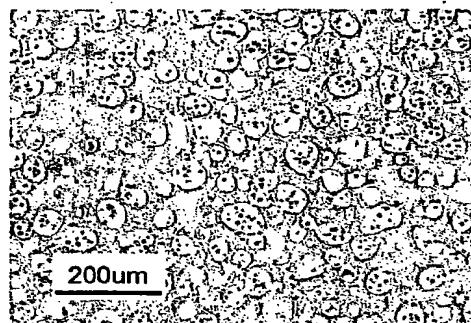
 $(25 \mu m)$

FIG. 11

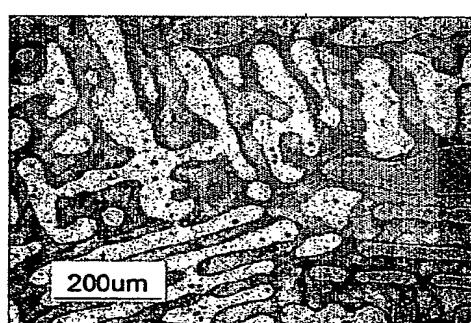
 $(350 \mu m)$

FIG. 12

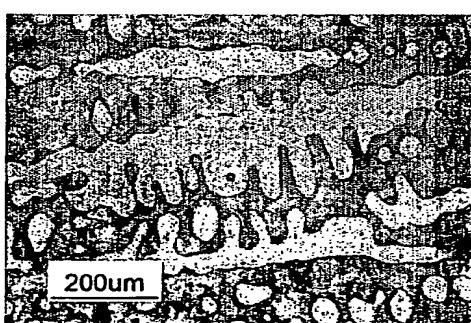
 $(500 \mu m)$

FIG. 13A

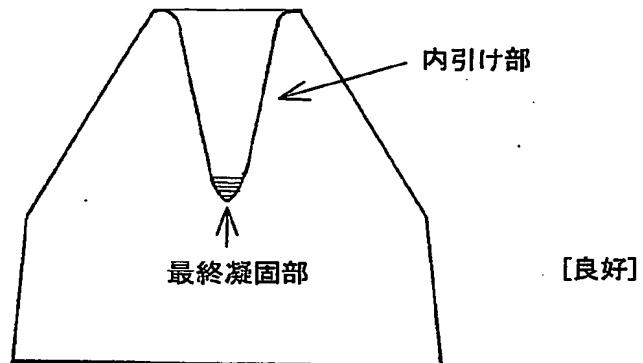


FIG. 13B

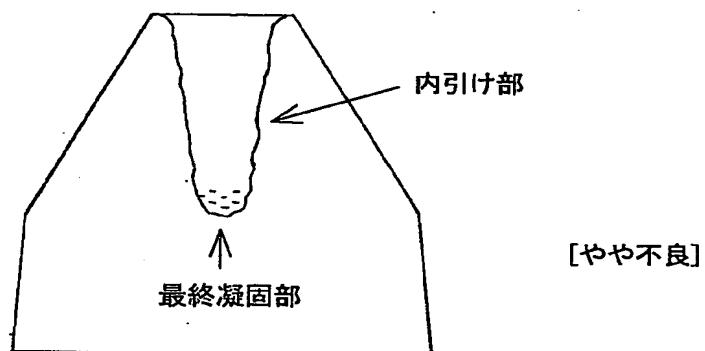


FIG. 13C

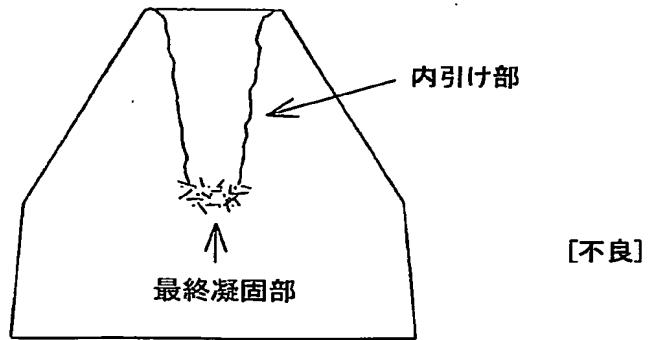


FIG. 14A

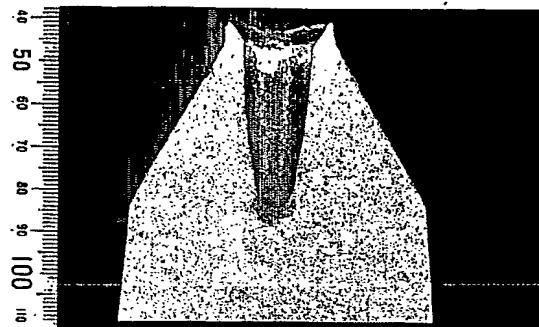
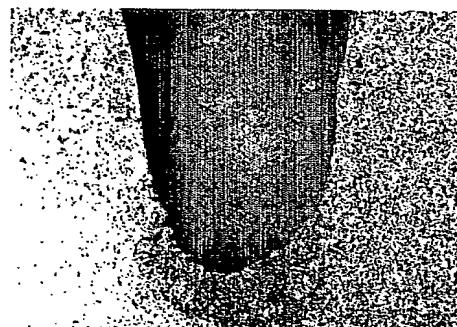


FIG. 14B



× 3.5

FIG. 14C

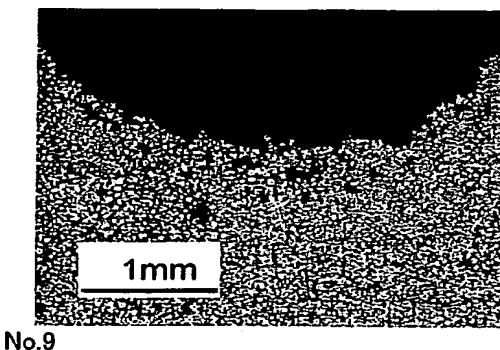


FIG. 15A

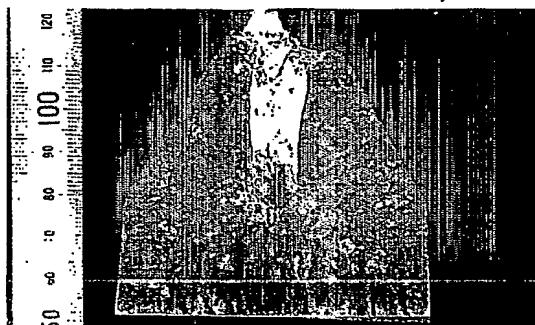
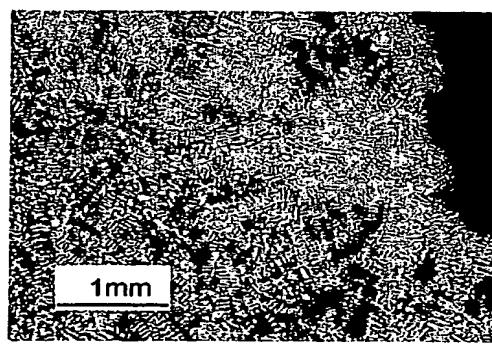


FIG. 15B



FIG. 15C



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/008662

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int .Cl 7 C22C9/00 , B22D1/00 , 21/00 , 27/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int .Cl 7 C22C9/00- 9/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo	Shinan	Koho	1922-1996	Jitsuyo	Shinan	Toroku	Koho	1996-2005		
Kokai	Jitsuyo	Shinan	Koho	1971-2005	To	Toku	Jitsuyo	Shinan	Kcho	1994-2005

Electronic database consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-183056 A (Sambo Copper Alloy Co., Ltd.), 02 July, 2004 (02.07.04), Claims; Par. No. [0016] (Family: none)	1 - 10
A	JP 2002-030364 A (Sumitomo Light Metal Industries, Ltd.), 31 January, 2002 (31.01.02), Claims; Par. Nos. [0009] to [0018] (Family: none)	1 - 10
A	JP 2001-247923 A (Sambo Copper Alloy Co., Ltd.), 14 September, 2001 (14.09.01), Claims; Par. No. [0019] (Family: none)	1 - 10

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 July , 2005 (21.07.05)

Date of mailing of the international search report

09 August , 2005 (09.08.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2005/008662

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2-170954 A (Japan Energy Corp.), 02 July, 1990 (02.07.90), Claims; Par. No. [0019] (Family: none)	1-10
A	JP 4-224645 A (Japan Energy Corp.), 13 August, 1992 (13.08.92), Claims; Par. No. [0023] (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.7 C22C9/00, B22D1/00, 21/00, 27/20

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Lc1.7 C22C9/00-9/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	192	2-1996	年
日本国公開実用新案公報	1971-2005		年
日本国実用新案登録公報	1996-2	005	年
日本国登録実用新案公報	1994-2	005	年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	正 2004-183056 A (三宝伸銅工業株式会社) 2004.07.02, 特許請求 め範囲、[0016] (7アミリーなし)	1-10
A	正 2002-030364 A (住友軽金属工業株式会社) 2002.01.31, 特許請 求の範囲、[0009] ~ [0018] {yアミリーなし}	1-10
A	JP 2001-247923 A (三宝伸銅工業株式会社) 2001.09.14, 特許請 求の範囲、[0019] (7アミリーなし)	1-10

* C欄の続きにも文献が列挙されている。

『パテントyアミリーに関する別紙を参照。』

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の目的役に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であつて出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であつて、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であつて、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによつて進歩性がないと考えられるもの

「r&j 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21.07.2005

国際調査報告の発送日

09.8.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

近野 光知

4K 9260

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

C (続き) 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
A	正 2-170954 A (日本鉱業株式会社) 1990.07.02, 特許請求の範囲、 [0019] {ファミリーなし}	1-10
A	JP 4-224645 A (日本鉱業株式会社) 1992.08.13, 特許請求の範囲、 [0023] {7 アミリーなし}	1-10